TITLE:
3原子分子のエネルギースペクトルの摂動(力学系と微分幾何学)

AUTHOR(S):
山岡, 英孝

CITATION:
山岡, 英孝. 3原子分子のエネルギースペクトルの摂動(力学系と微分幾何学). 数理解析研究所講究録 2006, 1500: 95-116

ISSUE DATE:
2006-07

URL:
http://hdl.handle.net/2433/58411

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ
KURENAI 紅
Kyoto University Research Information Repository

数理解析研究所講究録
1500巻 2006年 95-116

3原子分子のエネルギースペクトルの摂動

京都大学・情報学研究科 山岡 英孝 (Hidetaka Yamaoka) [1]
Department of Applied Mathematics and Physics,
Kyoto University [2]

1 概要

今まで，多体力学系の回転対称性による簡約化を扱ってきた．多体系への回転群 $SO(3)$ の作用は配位の形によりその作用の仕方が異なる．$SO(3)$ 作用の軌道型に従って多体重心系は層化され，各層ごとに力学を扱う必要がある．実際，我々は各層で定義された力学を層ごとに簡約化することを，量子系 [1] 及び，古典系 [2] に対して果たしている．また，層を行き交う運動として，古典3体系の微小振動運動を摂動的に扱った．この際，Moser の平均化法を適用すると形状空間上に周期解の存在が保証され，配位空間上でホロノミー（回転）が実現される [3].

本講演では，量子系の層化簡約化で得られた簡約化ラプラシアンを出発とし，古典3体系の場合と同様に平衡形状からの微小変動を考え，量子3体系の簡約化ハミルトニアンを摂動展開した．ここで，簡約化ハミルトニアンは，全角運動量が固定された系の運動を記述する．また，平衡形状として非直線状分子を選び，3原子分子のエネルギースペクトルについて考察した．特に，平衡形状におけるエネルギースペクトルは，剛体系の回転エネルギーの関数として表されることをみた．

2 量子力学系の層化簡約化

量子ハミルトン系は配位空間上の二乗可積分空間において定められるが，それらは各層の上の二乗可積分空間における系に層化され，それぞれ各形状空間上のベクトル束の上の量子系に簡約化される．量子力学系は，ラプラシアンによって運動エネルギー作用素が記述される．このラプラシアンが，$SO(3)$ の対称性により各層ごとに簡約化される．そして，平衡形状からのハミルトニアンの摂動展開を準備する．

2.1 多体重心系の層化

まず，多体重心系の幾何学的準備をする．$x_1,\cdots,x_N$ を $\mathbf{R}^3$ における質点の位置ベクトルとし，$m_1,\cdots,m_N$ を各質点の質量とする．このとき，質点系の配位は各質点の位

[1] e-mail: hyamaoka@riken.jp
[2] 2006年4月より，独立行政法人 理化学研究所

置ベクトルの組 $x = (\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N)$ で表され，配位の全体を配位空間と呼ぶ．ここから平行移動の自由度を取り除いた N 体重心系を M で表す：

$$M = \left\{ x = (\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N) \,\middle|\, \boldsymbol{x}_j \in \mathbf{R}^3, \sum_{j=1}^{N} m_j \boldsymbol{x}_j = \mathbf{0} \right\}. \tag{2.1}$$

さらに，線形部分空間 F_x を

$$F_x = \mathrm{span}\{\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N\} \tag{2.2}$$

で定めると，F_x の次元 $\dim F_x$ に従って，重心系 M は4つの部分集合に分けられる：

$$M = \bigcup_{k=0}^{3} M_k\,, \qquad M_k := \{x \in M \mid \dim F_x = k\}. \tag{2.3}$$

また，回転群 $SO(3)$ は各質点を一斉に回転させるというやり方で，重心系 M に自然に作用する．$g \in SO(3)$ と $x \in M$ に対して，

$$\Phi_g(x) = gx = (g\boldsymbol{x}_1, \cdots, g\boldsymbol{x}_N) \tag{2.4}$$

である．ある配位 $x \in M$ を通る $SO(3)$ の軌道 $\mathcal{O}_x = \{gx \in M \mid g \in SO(3)\}$ は，x における $SO(3)$ の等方部分群 $G_x = \{g \in SO(3) \mid gx = x\}$ の次元に従って，3つの軌道型に分類される：

$$\mathcal{O}_x \cong SO(3)/G_x \cong \begin{cases} SO(3) & \text{for } x \in M_2 \cup M_3, \\ S^2 & \text{for } x \in M_1, \\ \{0\} & \text{for } x \in M_0. \end{cases} \tag{2.5}$$

これらの軌道型に従って，多体重心系は

$$M = \dot{M} \cup M_1 \cup M_0\,, \qquad \dot{M} := M_2 \cup M_3 \tag{2.6}$$

のように3つの層へ層化される．主層 $\dot{M}$ は等方部分群が自明な非特異配位から成る．残りの2つの層は直線状配位からなる層 M_1 と全衝突配位のみからなる層 M_0 であり，各々の等方部分群はそれぞれ $SO(2)$ や $SO(3)$ に同型である．すると，射影 $\pi : M \to M/SO(3)$ も層化され，各層ごとにファイバー束の構造を持つ [1]：

$$\dot{M} \to \dot{M}/SO(3), \quad M_1 \to M_1/SO(3), \quad M_0 \to M_0/SO(3). \tag{2.7}$$

力学は各々の層ごとに定式化され，$SO(3)$ の対称性により簡約化される．また，商空間 $M/SO(3)$ を形状空間と呼ぶ．

ここで，重心系の配位を記述するのに便利なヤコビベクトル $\boldsymbol{r}_j$ を

$$\boldsymbol{r}_j = \left(\frac{1}{\mu_j} + \frac{1}{m_{j+1}}\right)^{-1/2} \left(\boldsymbol{x}_{j+1} - \frac{1}{\mu_j}\sum_{i=1}^{j} m_i \boldsymbol{x}_i\right), \quad j = 1, \cdots, N-1 \tag{2.8}$$

のように導入する．但し，$\mu_j = \sum_{i=1}^{j} m_i$ である．N 体重心系は $\mathbf{R}^{3(N-1)}$ に同相であり，重心系の配位は $N-1$ 個のヤコビベクトルの組と同一視できる：

$$M \cong \{x = (\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_{N-1}) | \boldsymbol{r}_j \in \mathbf{R}^3, j = 1, \cdots, N-1\}. \tag{2.9}$$

このヤコビベクトルを用いて，慣性テンソル $A_x : \mathbf{R}^3 \to \mathbf{R}^3$ は

$$A_x(\boldsymbol{v}) = \sum_{j=1}^{N-1} \boldsymbol{r}_j \times (\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{r}_j), \quad \boldsymbol{v} \in \mathbf{R}^3, \tag{2.10}$$

と表わすことができ，$x \in \dot{M}$ における接続形式 $\omega_x : T_x(\dot{M}) \to so(3)$ は

$$\omega_x = R\left(A_x^{-1}\left(\sum_{j=1}^{N-1} \boldsymbol{r}_j \times d\boldsymbol{r}_j\right)\right) \tag{2.11}$$

で定められる．ここで，R は同型写像 $R : \mathbf{R}^3 \to so(3)$ である．この接続形式 ω_x は $\dot{M}$ の接空間 $T_x(\dot{M})$ の直和分解を与える：

$$T_x(\dot{M}) = V_x \oplus H_x. \tag{2.12}$$

ここで，$V_x := T_x(\mathcal{O}_x)$ であり，$H_x := \ker \omega_x$ である．また，V_x を垂直 (回転) 部分空間と呼び，H_x を水平 (振動) 部分空間と呼ぶ．さらに，2つの部分空間 V_x と H_x は，計量

$$ds^2 = \sum_{j=1}^{N-1} d\boldsymbol{r}_j \cdot d\boldsymbol{r}_j \tag{2.13}$$

に関して直交する．

次に，接続形式と計量を $\dot{M}$ 上の局所座標で表わしておく．開集合 U を $\dot{M}/SO(3)$ 内の部分集合とし，$\sigma : U \to \dot{M}$ を U 上で定義される局所切断とすると，$\pi^{-1}(U)$ 内の任意の点 x は

$$x = g\sigma(q) = (g\boldsymbol{\sigma}_1, \cdots, g\boldsymbol{\sigma}_{N-1}), \quad q \in U,\ g \in SO(3) \tag{2.14}$$

と表わされる．$g \in SO(3)$ をオイラー角 (ϕ, θ, ψ) で表わし，$q = (q^1, \cdots, q^{3N-6})$ とし，(q, g) を $\dot{M}$ の局所座標とする．このとき，接続形式 ω_x は

$$\omega_{g\sigma(q)} = dgg^{-1} + g\omega_{\sigma(q)}g^{-1} = g(g^{-1}dg + \omega_{\sigma(q)})g^{-1} \tag{2.15}$$

と書ける．ここで，

$$\omega_{\sigma(q)} := R\left(A^{-1}_{\sigma(q)}\left(\sum_{j=1}^{N-1}\boldsymbol{\sigma}_j(q)\times d\boldsymbol{\sigma}_j(q)\right)\right) \tag{2.16}$$

とおいた．さらに，$\Lambda^a_\alpha(q)$ を以下の式で定める：

$$\omega_{\sigma(q)} = \sum_{a=1}^{3}\sum_{\alpha=1}^{3N-6}\Lambda^a_\alpha(q)dq^\alpha R(\boldsymbol{e}_a). \tag{2.17}$$

但し，$\boldsymbol{e}_a$，$a=1,2,3$ は $\mathbf{R}^3$ の標準基底である．また，動標構 $\boldsymbol{u}_a = g\boldsymbol{e}_a$ 導入すると，接続形式 ω_x は

$$\omega_{g\sigma(q)} = \sum_{a=1}^{3}\Theta^a R(\boldsymbol{u}_a), \quad \Theta^a := \Psi^a + \sum_{\alpha=1}^{3N-6}\Lambda^a_\alpha(q)dq^\alpha \tag{2.18}$$

と表わすことができる．ここで、Ψ^a は

$$g^{-1}dg = \sum_{a=1}^{3}\Psi^a R(\boldsymbol{e}_a) \tag{2.19}$$

で定められる $SO(3)$ の左不変 1-形式である．

開集合 U 上のベクトル場 $\dfrac{\partial}{\partial q^\alpha}$ の水平リフト $\left(\dfrac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*$ は，

$$\omega_{g\sigma(q)}\left(\left(\frac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*\right) = 0, \quad \pi_*\left(\left(\frac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*\right) = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \tag{2.20}$$

を満たすように定められる．$SO(3)$ 上の左不変ベクトル場を K_a を用いて，水平リフト $\left(\dfrac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*$ の局所座標表示

$$\left(\frac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^* = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} - \sum_{a=1}^{3}\Lambda^a_\alpha(q)K_a, \quad \alpha = 1,2,\cdots,3N-6 \tag{2.21}$$

を得る．ここで，$SO(3)$ 上の左不変ベクトル場 K_a は，Ψ^a と双対関係にある：

$$\Psi^a(K_b) = \delta^a_b, \quad a,b = 1,2,3. \tag{2.22}$$

さらに，1-形式 dq^α，Θ^a とベクトル場 $\left(\dfrac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*$，$K_a$ は

$$\begin{aligned} dq^\alpha\left(\left(\frac{\partial}{\partial q^\beta}\right)^*\right) &= \delta^\alpha_\beta, \quad dq^\alpha(K_a) = 0, \\ \Theta^a\left(\left(\frac{\partial}{\partial q^\beta}\right)^*\right) &= 0, \quad \Theta^a(K_b) = \delta^a_b \end{aligned} \tag{2.23}$$

を満たし，それぞれ，$\pi^{-1}(U) \cong U \times SO(3)$ 上の 1-形式とベクトル場の基底をなす．この結果，接空間の直交分解 (2.12) に従って，計量は dq^α, Θ^a を用いて

$$ds^2 = \sum_{\alpha,\beta} a_{\alpha\beta} dq^\alpha dq^\beta + \sum_{a,b} A_{ab} \Theta^a \Theta^b \tag{2.24}$$

と表わすことができる．ここで，$a_{\alpha\beta}$ と A_{ab} を

$$a_{\alpha\beta} := ds^2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial q^\alpha} \right)^*, \left(\frac{\partial}{\partial q^\beta} \right)^* \right), \tag{2.25}$$

$$A_{ab} := ds^2 \left(K_a, K_b \right) \tag{2.26}$$

によって導入する．

2.2 簡約化ハミルトニアンの摂動展開

本稿では，形状は非特異配位のみに限られるので，以下では主ファイバー束 $\dot{M} \to \dot{M}/SO(3)$ 上の力学を考える．まず，エネルギー作用素でもあるラプラス作用素 Δ が，運動エネルギー積分 T を用いて定義される：

$$T = \frac{1}{2} \int_M \sum_{j=1}^{N-1} \overline{\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}_j}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{r}_j} dV = -\frac{1}{2} \int_M \overline{f} \Delta f dV. \tag{2.27}$$

ここで，$f \in L^2(M)$ は M 上の波動関数であり，dV は $\dot{M}$ の体積要素

$$dV = \rho(q) dq^1 \cdots dq^{3N-6} d\mu(g), \tag{2.28}$$

$$\rho(q) = \sqrt{\det\left(A_{ab}\right) \det\left(a_{\alpha\beta}\right)}, \tag{2.29}$$

$$d\mu(g) = \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, d\psi \tag{2.30}$$

である．但し，$d\mu(g)$ は，$g \in SO(3)$ を $g = e^{\phi R(\boldsymbol{e}_3)} e^{\theta R(\boldsymbol{e}_2)} e^{\psi R(\boldsymbol{e}_3)}$ とオイラー角表示した際の $SO(3)$ の不変体積要素である．このとき，接空間の分解 $T_x(\dot{M}) = V_x \oplus H_x$ に対応して，ラプラシアンも分解され，各々局所座標表示される：

$$\Delta = \Delta_{rot} + \Delta_{vib}, \tag{2.31}$$

$$\Delta_{rot} = \sum_{a,b} K_a \left(A^{ab} K_b \right), \tag{2.32}$$

$$\Delta_{vib} = \sum_{\alpha,\beta} \frac{1}{\rho(q)} \left(\frac{\partial}{\partial q^\alpha} \right)^* \left(a^{\alpha\beta} \rho(q) \left(\frac{\partial}{\partial q^\beta} \right)^* \right). \tag{2.33}$$

ここで，K_a，$\left(\dfrac{\partial}{\partial q^\beta}\right)^*$ は，それぞれ V_x，H_x 上のベクトル場である．また，(A^{ab}) は慣性テンソルの逆作用素 $A^{-1}=(A_{ab})^{-1}$ であり，$(a^{\alpha\beta})$ は形状空間 $\dot{M}/SO(3)$ 上のリーマン計量の逆行列 $(a^{\alpha\beta})=(a_{\alpha\beta})^{-1}$ である．

上のラプラシアンを簡約化する際に，以下で与える波動関数の同変条件が利用される．$SO(3)$ の表現空間 $\mathcal{H}^l$ の正規直交基底 e^l_m に関する g の行列要素を $\mathcal{D}^l_{mn}(g)$ で表そう．このとき，波動関数 $f\in L^2(M)$ は

$$f(gx)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{|m|,|n|\le l}\mathcal{D}^l_{mn}(g)(P^l_{nm}f)(x) \tag{2.34}$$

とフーリエ級数展開される．ここで，$(P^l_{nm}f)(x)$ はフーリエ係数である：

$$(P^l_{nm}f)(x)=\frac{2l+1}{8\pi^2}\int_{SO(3)}\overline{\mathcal{D}}^l_{mn}f(hx)d\mu(h). \tag{2.35}$$

さらに，上で定められる射影作用素 P^l_{nm} を用いて，作用素 $E^l_m: L^2(M)\to\mathcal{H}^l\otimes L^2(M)$ を

$$E^l_m=\frac{1}{\sqrt{2l+1}}\sum_{|n|\le l}e^l_n\otimes P^l_{nm} \tag{2.36}$$

のように定める．すると，波動関数は同変条件

$$(E^l_mf)(gx)=\mathcal{D}^l(g)(E^l_mf)(x) \tag{2.37}$$

を満たし，$\mathcal{H}^l$-値関数 E^l_mf は

$$(E^l_mf)(g\sigma(q))=\mathcal{D}^l(g)(E^l_mf)(\sigma(q)) \tag{2.38}$$

と局所座標表示される．$D^l(g)(E^l_mf)(\sigma(q))$ に $\mathrm{id}_{\mathcal{H}^l}\otimes\left(\dfrac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*$ を作用させると，

$$\left(\mathrm{id}_{\mathcal{H}^l}\otimes\left(\frac{\partial}{\partial q^\alpha}\right)^*\right)D^l(g)(E^l_mf)(\sigma(q))=D^l(g)\nabla_\alpha(E^l_mf)(\sigma(q)) \tag{2.39}$$

となる．ここで，∇_α は

$$\nabla_\alpha=I_{2l+1}\otimes\frac{\partial}{\partial q^\alpha}+i\sum_a\Lambda^a_\alpha(q)[\widehat{J}^{(l)}_a] \tag{2.40}$$

で与えられる $\dot{M}\times_{SO(3)}\mathcal{H}^l$ 内の切断へ作用する共変微分作用素である．但し，$[\widehat{J}^{(l)}_a]$ は $so(3)$ の表現行列であり，

$$\begin{gathered}
[\widehat{J}^{(l)}_1]_{m-1\,m}=\frac{1}{2}\sqrt{(l+m)(l-m+1)},\quad [\widehat{J}^{(l)}_1]_{m+1\,m}=\frac{1}{2}\sqrt{(l-m)(l+m+1)},\\
[\widehat{J}^{(l)}_2]_{m-1\,m}=-\frac{1}{2i}\sqrt{(l+m)(l-m+1)},\quad [\widehat{J}^{(l)}_2]_{m+1\,m}=\frac{1}{2i}\sqrt{(l-m)(l+m+1)},\\
[\widehat{J}^{(l)}_3]_{mm}=m,\quad \text{the others vanishing}
\end{gathered} \tag{2.41}$$

によって与えられる．この共変微分作用素を用いて，非特異配位のラプラシアン Δ は，

$$\Delta^{red} = -\sum_{a,b} A^{ab}[\widehat{J}^{(l)}_a][\widehat{J}^{(l)}_b] + \frac{1}{\rho(q)}\sum_{\alpha,\beta}\nabla_\alpha\left(a^{\alpha\beta}\rho(q)\nabla_\beta\right) \tag{2.42}$$

へ簡約化される．これは，$\dot{M}\times_{SO(3)}\mathcal{H}^l$ 内の切断へ作用するラプラシアンである．

全角運動量が $l(l+1)$ に固定された系のハミルトニアン H^{red} は，式 (2.42) で与えられる簡約化ラプラシアンを用いて，

$$H^{red} = -\frac{1}{2}\Delta^{red} + I_{2l+1}\otimes V(q) \tag{2.43}$$

と表される．ここで，$V(q)$ は内部座標 q のみに依存するポテンシャル関数である．当然，系の波動関数は同変条件 (2.37) を満たす $\mathcal{H}^l$-値関数を用いる：

$$\psi^l_m = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\sum_{|n|\le l} e^l_n\otimes\psi^l_{nm}, \qquad \psi^l_{nm}\in L^2(M/SO(3)). \tag{2.44}$$

この形状空間の上で定義された $\mathcal{H}^l$-値関数 ψ^l を用いて，全角運動量が $l(l+1)$ に固定されたすべての系の運動は，Schrödinger 方程式

$$H^{red}\psi^l_n = E\psi^l_n \tag{2.45}$$

によって記述される．

ここで，簡約化ラプラシアンを

$$\Delta^{red} = \Delta_{vib} + \Delta_{rot}, \tag{2.46}$$

$$\Delta_{vib} = \frac{1}{\rho(q)}\sum_{\alpha,\beta}\nabla_\alpha\left(a^{\alpha\beta}\rho(q)\nabla_\beta\right), \tag{2.47}$$

$$\Delta_{rot} = -\sum_{a,b} A^{ab}[\widehat{J}^{(l)}_a][\widehat{J}^{(l)}_b] \tag{2.48}$$

と書き直そう．さらに，共変微分作用素 ∇_α の定義から，簡約化ラプラシアンの振動部分 Δ_{vib} は，純粋振動の部分と回転-振動相互作用の部分に分解することができる：

$$\Delta_{vib} = \Delta_{p-v} + \Delta_{r-v}, \tag{2.49}$$

$$\Delta_{p-v} = I_{2l+1}\otimes\sum_{\alpha,\beta}\left(a^{\alpha\beta}\frac{\partial^2}{\partial q^\alpha\partial q^\beta} + \frac{\partial a^{\alpha\beta}}{\partial q^\alpha}\frac{\partial}{\partial q^\beta} + a^{\alpha\beta}\frac{\frac{\partial\rho}{\partial q^\alpha}}{\rho(q)}\frac{\partial}{\partial q^\beta}\right), \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned}\Delta_{r-v} = {} & i\sum_b\sum_{\alpha,\beta}\left(a^{\alpha\beta}\left(\frac{\partial\Lambda^b_\beta}{\partial q^\alpha} + \Lambda^b_\beta\frac{\partial}{\partial q^\alpha}\right) + \left(\frac{\partial a^{\alpha\beta}}{\partial q^\alpha} + a^{\alpha\beta}\frac{\frac{\partial\rho}{\partial q^\alpha}}{\rho(q)}\right)\Lambda^b_\beta\right)[\widehat{J}^{(l)}_b] \\ & + i\sum_a\sum_{\alpha,\beta} a^{\alpha\beta}\Lambda^a_\alpha[\widehat{J}^{(l)}_a]\left(\frac{\partial}{\partial q^\beta} + i\sum_b\Lambda^b_\beta[\widehat{J}^{(l)}_b]\right).\end{aligned} \tag{2.51}$$

今，上の量子3体系を摂動系とみなす．そこで，平衡形状からの微小変動を用いて，簡約化ラプラシアン，即ち，簡約化ハミルトニアンを摂動展開する．まず，$q_0 = (a^\alpha)$ を平衡点とし，$q = q_0$ における局所座標 q^α の微小変動を，無限小パラメーター ϵ を用いて，$\delta q^\alpha = \epsilon\eta^\alpha$ と表す．従って，$q^\alpha = a^\alpha + \epsilon\eta^\alpha$ を用いて，簡約化ラプラシアンの振動部分 Δ_{vib} は，

$$\epsilon^2\Delta_{vib} = \Delta_{vib}{}^{(0)} + \epsilon\Delta_{vib}{}^{(1)} + \epsilon^2\Delta_{vib}{}^{(2)} + \cdots \tag{2.52}$$

と展開される．ここで，様々な幾何学的量も以下のように展開する：

$$a^{\alpha\beta} = a^{\alpha\beta(0)} + \epsilon a^{\alpha\beta(1)} + \epsilon^2 a^{\alpha\beta(2)} + \cdots, \tag{2.53}$$

$$\rho(q) = \rho^{(0)} + \epsilon\rho^{(1)} + \epsilon^2\rho^{(2)} + \cdots, \tag{2.54}$$

$$\Lambda_\alpha^a = \Lambda_\alpha^{a(0)} + \epsilon\Lambda_\alpha^{a(1)} + \epsilon^2\Lambda_\alpha^{a(2)} + \cdots. \tag{2.55}$$

この結果，純粋振動部分と回転-振動部分の0次の項は，それぞれ

$$\Delta_{p-v}{}^{(0)} = I_{2l+1} \otimes \left(\sum_{\alpha,\beta} a^{\alpha\beta(0)} \frac{\partial^2}{\partial\eta^\alpha\partial\eta^\beta}\right), \tag{2.56a}$$

$$\Delta_{r-v}{}^{(0)} = 0 \tag{2.56b}$$

と表される．また，慣性テンソルの逆作用素を展開することにより，簡約化ラプラシアンの回転部分も以下のように表される：

$$\Delta_{rot} = -\sum_{a,b} A^{ab(0)}[\widehat{J}_a^{(l)}][\widehat{J}_b^{(l)}] - \epsilon\sum_{a,b} A^{ab(1)}[\widehat{J}_a^{(l)}][\widehat{J}_b^{(l)}] - \epsilon^2\sum_{a,b} A^{ab(2)}[\widehat{J}_a^{(l)}][\widehat{J}_b^{(l)}] - \cdots. \tag{2.57}$$

以上より，簡約化ハミルトニアン H^{red} は，

$$\epsilon^2 H^{red} = H^{(0)} + \epsilon H^{(1)} + \epsilon^2 H^{(2)} + \cdots \tag{2.58}$$

と摂動展開される．

3　非直線3原子分子の摂動エネルギー

以下では，簡単のため量子3体系を扱う．まず，3体系の局所座標を導入し，平衡形状として非直線状3原子分子を考える．そして，前節で得られた簡約化ハミルトニアンの摂動展開を用いて，非直線3原子分子の摂動エネルギーを2次まで計算する．摂動エネルギーは，形式的に，通常の摂動論と同様にして求められる．ここでは，系が縮退していない場合と，縮退している場合の両方を扱う．

3.1　3体系の局所座標

まず，3体重心系

$$M = \left\{ x = (\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{x}_3) \,\middle|\, \sum_{j=1}^{3} m_j \boldsymbol{x}_j = 0 \right\} \tag{3.1}$$

の2つのヤコビベクトル $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$ は，それぞれ

$$\boldsymbol{r}_1 = \sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} (\boldsymbol{x}_2 - \boldsymbol{x}_1), \tag{3.2a}$$

$$\boldsymbol{r}_2 = \sqrt{\frac{m_3(m_1 + m_2)}{m_1 + m_2 + m_3}} \left(\boldsymbol{x}_3 - \frac{m_1 \boldsymbol{x}_1 + m_2 \boldsymbol{x}_2}{m_1 + m_2} \right) \tag{3.2b}$$

と表される．このヤコビベクトルを用いて，形状空間 $M/SO(3)$ の内部座標 $q = (q_1, q_2, q_3)$ を

$$q_1 = r_1, \quad q_2 = r_2 \cos\varphi, \quad q_3 = r_2 \sin\varphi \tag{3.3}$$

で定める．但し，r_1, r_2, φ は

$$r_1 = \|\boldsymbol{r}_1\|, \quad r_2 = \|\boldsymbol{r}_2\|, \quad \cos\varphi = \frac{\boldsymbol{r}_1 \cdot \boldsymbol{r}_2}{\|\boldsymbol{r}_1\| \cdot \|\boldsymbol{r}_2\|} \tag{3.4}$$

である．そして，局所切断 $\sigma(q) = (\boldsymbol{\sigma}_1(q), \boldsymbol{\sigma}_2(q))$ を

$$\boldsymbol{\sigma}_1(q) = q_1 \boldsymbol{e}_3, \quad \boldsymbol{\sigma}_2(q) = q_2 \boldsymbol{e}_3 + q_3 \boldsymbol{e}_1 \tag{3.5}$$

のように定める．ここで，

$$\{(q_1, q_2, q_3) \mid q_1 \geq 0\,,\ q_3 \geq 0\} \tag{3.6}$$

と取ることにより，局所切断 σ は $M/SO(3)$ 全体で定義することができる．$q_1 = 0$ のときは2粒子の衝突による直線状配位を表わし，$q_3 = 0$ のときは直線状配位となり，$q_1 = q_2 = q_3 = 0$ のときは3重衝突配位を表わす．

任意の配位 $x \in M$ は，$q \in M/SO(3)$, $g \in SO(3)$ を用いて，

$$x = g(q_1 \boldsymbol{e}_3, q_2 \boldsymbol{e}_3 + q_3 \boldsymbol{e}_1) \tag{3.7}$$

と表わされる．この局所座標表示を用いて，前節で定義された様々な幾何学的量を計算することができる．例えば，慣性テンソルの逆作用素 A^{-1} や形状空間上の計量の逆

行列 $(a^{\alpha\beta})$ は，それぞれ

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{q_1^2} & 0 & \dfrac{q_2}{q_1^2 q_3} \\ 0 & \dfrac{1}{q_1^2+q_2^2+q_3^2} & 0 \\ \dfrac{q_2}{q_1^2 q_3} & 0 & \dfrac{q_1^2+q_2^2}{q_1^2 q_3^2} \end{pmatrix}, \tag{3.8}$$

$$(a^{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{q_1^2+q_3^2}{q_1^2} & -\dfrac{q_2 q_3}{q_1^2} \\ 0 & -\dfrac{q_2 q_3}{q_1^2} & \dfrac{q_1^2+q_2^2}{q_1^2} \end{pmatrix} \tag{3.9}$$

となる．

次に，平衡形状 (a_1, a_2, a_3) からの無限小変位を $\eta = (\eta_1, \eta_2, \eta_3)$ とし，$q_\alpha = a_\alpha + \epsilon\eta_\alpha$ とする．以下では，平衡形状として非直線分子を考え，$(a_1, a_2, a_3) = (a, 0, b)$ ととる．すると，計量の逆行列 $(a^{\alpha\beta}) = (a_{\alpha\beta})^{-1}$ は，

$$(a^{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{a^2+b^2}{a^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

となる．さらに，座標変換 $\eta' = M\eta$ により，$\left(a^{\alpha\beta}\right)' = M\left(a^{\alpha\beta}\right)M^T = \mathrm{diag}(C, C, C)$ (C は定数) を満たす直交座標 $\eta' = (\eta_1', \eta_2', \eta_3')$ を用いる．実際，

$$M = \frac{1}{a^2+b^2}\begin{pmatrix} 0 & a & 0 \\ -b & 0 & -a \\ a & 0 & -b \end{pmatrix} \tag{3.11}$$

ととれば，

$$\left(a^{\alpha\beta}\right)' = M\left(a^{\alpha\beta}\right)M^T = \frac{1}{a^2+b^2}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{3.12}$$

とすることができる．

3.2 縮退がない場合

非摂動エネルギーが縮退していない場合を扱う．まず，前節での簡約化ハミルトニアンの展開 (2.58) を考慮して，Schrödinger 方程式 (2.45) を

$$\epsilon^2 H^{red}\psi = \mathcal{E}\psi \tag{3.13}$$

と表そう．(ψ^l_{nm} を n，m に依らず等しくとり，上付添字 l を省いた．これは，以下の0次の固有関数の取り方から，妥当である．) エネルギー $\mathcal{E}$ は，上の方程式の固有値であることに注意しよう．そこで，式(3.13)を満たす固有関数を ψ_n，固有エネルギーを $\mathcal{E}_n$ とし，それぞれ，

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n^{(0)} + \epsilon\mathcal{E}_n^{(1)} + \epsilon^2\mathcal{E}_n^{(2)} + \cdots, \tag{3.14}$$

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \epsilon\psi_n^{(1)} + \epsilon^2\psi_n^{(2)} + \cdots \tag{3.15}$$

と展開されると仮定する．すると，非摂動 Schrödinger 方程式は

$$H^{(0)}\psi_n^{(0)} = \mathcal{E}_n^{(0)}\psi_n^{(0)} \tag{3.16}$$

となる．量子3体系において，座標変換 $\eta' = M\eta$ を施し，ポテンシャル V を $\epsilon^2 V = \frac{1}{2}\sum_\alpha \kappa_\alpha^2 \eta_\alpha'^2$ ととると，$H^{(0)}$ は拡張された非等方3次元調和振動子のハミルトニアンとなる：

$$H^{(0)} = I_{2l+1} \otimes \left(-\frac{1}{2(a^2+b^2)}\sum_\alpha \frac{\partial^2}{\partial\eta_\alpha'^2} + \frac{1}{2}\sum_\alpha \kappa_\alpha^2\eta_\alpha'^2\right). \tag{3.17}$$

この結果，0次の固有関数 $\psi_n^{(0)}$ と0次のエネルギー $\mathcal{E}_n^{(0)}$ は

$$\psi_n^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\sum_{|m|\le l} e_m^l \otimes \prod_{\alpha=1}^{3}\psi_{n_\alpha}^{(0)}, \tag{3.18}$$

$$\psi_{n_\alpha}^{(0)} = N_{n_\alpha} e^{-\frac{\kappa_\alpha\sqrt{a^2+b^2}}{2}\eta_\alpha'^2} H_{n_\alpha}\left(\sqrt{\kappa_\alpha\sqrt{a^2+b^2}}\,\eta_\alpha'\right), \tag{3.19}$$

$$\mathcal{E}_n^{(0)} = \sum_{\alpha=1}^{3}\mathcal{E}_{n_\alpha}^{(0)}, \tag{3.20}$$

$$\mathcal{E}_{n_\alpha}^{(0)} = \frac{a^2 b}{\sqrt{a^2+b^2}}\kappa_\alpha\left(n_\alpha + \frac{1}{2}\right) \tag{3.21}$$

で与えられる．ここで，H_{n_α}，N_{n_α} は，それぞれエルミート関数と規格化定数であり，N_{n_α} は

$$N_{n_\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2^{n_\alpha} n_\alpha!}}\left(\frac{\kappa_\alpha\sqrt{a^2+b^2}}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}, \quad \alpha = 1,2,3 \tag{3.22}$$

と計算される．また，$n = (n_1, n_2, n_3)$ の表記を用いた．

1次や2次の摂動エネルギーは，0次の固有関数 $\psi_n^{(0)}$ を用いて，

$$\mathcal{E}_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|H^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle, \tag{3.23}$$

$$\mathcal{E}_n^{(2)} = \langle\psi_n^{(0)}|H^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle + \sum_{m\ne n}\frac{\langle\psi_n^{(0)}|H_1|\psi_m^{(0)}\rangle\langle\psi_m^{(0)}|H_1|\psi_n^{(0)}\rangle}{\mathcal{E}_n^{(0)} - \mathcal{E}_m^{(0)}} \tag{3.24}$$

と表される．具体的な計算の結果の後，

$$\mathcal{E}_n^{(1)} = 0, \tag{3.25}$$

$$\mathcal{E}_n^{(2)} = \mathcal{E}_{p-v_n}^{(2)} + \mathcal{E}_{v-r}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} \tag{3.26}$$

を得る．但し，

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{p-v_n}^{(2)} = & \frac{\mathcal{E}_{n_1}^{(0)}}{2a^2(a^2+b^2)}\left(\frac{3a^4-5a^2b^2-4b^4}{\kappa_2\sqrt{a^2+b^2}}\frac{2n_2+1}{2} - \frac{a^2(3a^2-b^2)}{\kappa_3\sqrt{a^2+b^2}}\frac{2n_3+1}{2}\right) \\
& - \frac{a^2+b^2}{2a^4}\frac{2n_1+1}{2}\frac{a^2\mathcal{E}_{n_2}^{(0)}+b^2\mathcal{E}_{n_3}^{(0)}}{\kappa_1\sqrt{a^2+b^2}} \\
& - \frac{1}{2a^2(a^2+b^2)}\left(a^4\frac{\mathcal{E}_{n_2}^{(0)}}{\kappa_3\sqrt{a^2+b^2}}\frac{2n_2+1}{2} + b^4\frac{\mathcal{E}_{n_3}^{(0)}}{\kappa_2\sqrt{a^2+b^2}}\frac{2n_3+1}{2}\right) \\
& - \frac{a^2b^3}{2(a^2+b^2)^2}\frac{n_2^2+n_2+n_3^2+n_3+1}{2} + \frac{b}{2} \\
& + \frac{\mathcal{E}_n^{(0)}}{a^2}\left(\frac{2a^2+b^2}{\kappa_2\sqrt{a^2+b^2}}\frac{2n_2+1}{2} - \frac{a^2}{\kappa_3\sqrt{a^2+b^2}}\frac{2n_3+1}{2}\right),
\end{aligned} \tag{3.27a}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{v-r}{}^{(2)} = & \frac{a^2b}{2l+1}\cdot\frac{b^2}{2a^2(a^2+b^2)} \\
& \times\left[\sum_{m=1}^{l}\{(l+m)(l-m)+l\} - \sum_{m=1}^{l-1}\sqrt{(l+m)(l-m)(l+m+1)(l-m+1)}\right],
\end{aligned} \tag{3.27b}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} = \frac{a^2b}{2l+1}\Bigg[& \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right)\sum_{m=1}^{l}\{(l+m)(l-m)+l\} + \frac{1}{2a^2}l(l+1) \\
& + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2}-\frac{1}{a^2+b^2}\right)\sum_{m=1}^{l-1}\sqrt{(l+m)(l-m)(l+m+1)(l-m+1)} \\
& + \frac{1}{2b^2}\sum_{m=-l}^{l}m^2\Bigg]
\end{aligned} \tag{3.27c}$$

である．簡単な計算により，$\mathcal{E}_{v-r}{}^{(2)} \geq 0$，$\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} \geq 0$ であることが確かめられる．また，2次までのエネルギー

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n{}^{(0)} + \epsilon^2\left(+\mathcal{E}_{p-v_n}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}\right) \tag{3.28}$$

は，振動エネルギー $\mathcal{E}_n{}^{(0)} + \epsilon^2\mathcal{E}_{p-v_n}^{(2)}$ から，回転の効果により，(n に依らず) 全角運動量 $l(l+1)$ の定数倍だけ偏移する：

$$\epsilon^2(\mathcal{E}_{v-r}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}) = \epsilon^2\frac{a^2+2b^2}{6b}l(l+1). \tag{3.29}$$

3.3 縮退がある場合

次に，非摂動エネルギー $\mathcal{E}_n^{(0)}$ が縮退している場合を扱う．ここでは，$\kappa_1=\kappa_2=\kappa_3(=\kappa)$ と仮定する．また，記号 $||n||$，$\widetilde{n}$ を導入し，それぞれ

$$||n|| = n_1+n_2+n_3, \tag{3.30}$$

$$\widetilde{n} = \frac{(||n||+1)(||n||+2)}{2} \tag{3.31}$$

と定める．すると，非摂動エネルギー $\mathcal{E}_n^{(0)}$ は，

$$\mathcal{E}_n^{(0)} = \frac{a^2b}{\sqrt{a^2+b^2}}\kappa\left(||n||+\frac{3}{2}\right) \tag{3.32}$$

となり，これは $\widetilde{n}$ 重に縮退している．ここで，非摂動エネルギーは n に依存せず，その大きさ $||n||$ に依存することに注意し，以下では $\mathcal{E}_{||n||}^{(0)}$ と記すことにする．また，$||n||=k$ のとき，$\{\psi_n^{(0)}\}_{||n||=k}$ は $\mathcal{E}_k^{(0)}$ 固有状態の 1 つの正規直交基底を成すことにも注意．以下，$||n||=1$，$||n||=2$ の場合の摂動エネルギーを考察する．

・$||n||=1$ **の場合**　まず，$\phi_{1,1}^{(0)}=\psi_{(1,0,0)}^{(0)}$，$\phi_{1,2}^{(0)}=\psi_{(0,1,0)}^{(0)}$，$\phi_{1,3}^{(0)}=\psi_{(0,0,1)}^{(0)}$ とおき，正規直交基底として $\{\phi_{1,\alpha}^{(0)}\}_{\alpha=1,2,3}$ をとる．すると，直接計算から，$\langle\phi_{1,\alpha}^{(0)}|H^{(1)}|\phi_{1,\beta}^{(0)}\rangle=0$ を得，$\mathcal{E}_1^{(1)}=0$ であることが分かる．次に，$E_{p-v\,\alpha\beta}^{(2)}=\langle\phi_{1,\alpha}^{(0)}|-\frac{1}{2}\Delta_{p-v}{}^{(2)}|\phi_{1,\beta}^{(0)}\rangle$ とおき，各々計算すると，

$$E_{p-v\,11}^{(2)} = -\frac{3b^3}{2(a^2+b^2)}-\frac{3b(a^2+b^2)}{8a^2}+\frac{13}{8}b, \tag{3.33a}$$

$$E_{p-v\,22}^{(2)} = \frac{b(3a^4-7a^2b^2-6b^4)}{4(a^2+b^2)^2}-\frac{b(3a^2+b^2)}{8a^2}-\frac{b(3a^2+b^2)^2}{8(a^2+b^2)^2}+\frac{b}{2}+\frac{5b(5a^2+3b^2)}{4(a^2+b^2)}, \tag{3.33b}$$

$$E_{p-v\,33}^{(2)} = -\frac{b(3a^4+a^2b^2+2b^4)}{4(a^2+b^2)^2}-\frac{b(a^2+3b^2)}{8a^2}-\frac{b(a^2+3b^2)^2}{8(a^2+b^2)^2}+\frac{b}{2}-\frac{5b(a^2-b^2)}{4(a^2+b^2)}, \tag{3.33c}$$

$$E_{p-v\,23}^{(2)} = E_{p-v\,32}^{(2)} = \frac{ab^2(7a^2+3b^2)}{4(a^2+b^2)^2}-\frac{b^2}{4a}-\frac{5a^3}{2(a^2+b^2)} \tag{3.33d}$$

を得る．さらに，回転の効果に起因する項は

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} &= \langle\phi_{1,\alpha}^{(0)}|-\frac{1}{2}\Delta_{r-v}{}^{(2)}|\phi_{1,\beta}^{(0)}\rangle\\ &= \frac{a^2b}{2l+1}\frac{b^2}{a^2(a^2+b^2)}\end{aligned}$$

$$\times \left[\sum_{m=1}^{l} \{(l+m)(l-m)+l\} - \sum_{m=1}^{l-1} \sqrt{(l+m)(l-m)(l+m+1)(l-m+1)} \right], \tag{3.34}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} &= \langle \phi_{1,\alpha}^{(0)} | -\frac{1}{2}\Delta_{rot}{}^{(2)} | \phi_{1,\beta}^{(0)} \rangle \\ &= \frac{a^2 b}{2l+1} \left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2+b^2}\right) \sum_{m=1}^{l} \{(l+m)(l-m)+l\} + \frac{1}{2a^2} l(l+1) \right. \\ &\qquad + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{a^2+b^2}\right) \sum_{m=1}^{l-1} \sqrt{(l+m)(l-m)(l+m+1)(l-m+1)} \\ &\qquad \left. + \frac{1}{2b^2} \sum_{m=-l}^{l} m^2 \right] \end{aligned} \tag{3.35}$$

となる．また，これらの項$\mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)}$，$\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}$は，$\alpha$や$\beta$に依らない．さらに，これらは非退化な場合と全く同じである．

また，

$$w_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{||m||\neq 1} \sum_{\gamma} \frac{\langle \phi_{1,\alpha}^{(0)} | H^{(1)} | \phi_{||m||,\gamma}^{(0)} \rangle \langle \phi_{||m||,\gamma}^{(0)} | H^{(1)} | \phi_{1,\beta}^{(0)} \rangle}{E_1^{(0)} - E_{||m||}^{(0)}} \tag{3.36}$$

とおくと，それぞれ

$$w_{11}^{(1)} = \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(5a^4+18a^2b^2+7b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(5a^2+8b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} - \frac{b^3(a^6+19a^4b^2+19a^2b^4+b^6)}{16a^2(a^2+b^2)^3}, \tag{3.37a}$$

$$w_{22}^{(1)} = \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(5a^4+16a^2b^2+9b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(5a^2+6b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} - \frac{b^3(11a^6-5a^4b^2+31a^2b^4+b^6)}{48a^2(a^2+b^2)^3}, \tag{3.37b}$$

$$w_{33}^{(1)} = \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(5a^4+16a^2b^2+9b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(5a^2+6b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} - \frac{b^3(a^6+71a^4b^2+11a^2b^4+5b^6)}{48a^2(a^2+b^2)^3}, \tag{3.37c}$$

$$w_{23}^{(1)} = w_{32}^{(1)} = \frac{a(5a^4+15a^2b^2+7b^4)}{2(a^2+b^2)^2} + \frac{b^4(16a^4-16a^2b^2-b^4)}{24a(a^2+b^2)^3} \tag{3.37d}$$

と計算される．さらに，

$$W_{11}^{(2)} = E_{p-v11}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{11}^{(1)}, \tag{3.38a}$$

$$W_{22}^{(2)} = E_{p-v22}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{22}^{(1)}, \tag{3.38b}$$

$$W_{33}^{(2)} = E_{p-v33}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{33}^{(1)}, \tag{3.38c}$$

$$W_{23}^{(2)} = W_{32}^{(2)} = E_{p-v23}^{(2)} + w_{23}^{(1)} \tag{3.38d}$$

とすると，エネルギー $\mathcal{E}_1^{(2)}$ は，固有方程式

$$\det\left(\begin{pmatrix} W_{11}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & W_{22}^{(2)} & W_{23}^{(2)} \\ 0 & W_{23}^{(2)} & W_{33}^{(2)} \end{pmatrix} - \mathcal{E}_1^{(2)} I\right) = 0 \tag{3.39}$$

を解くことによって得られ，

$$\mathcal{E}_1^{(2)} = W_{11}^{(2)}, \quad \frac{W_{22}^{(2)} + W_{33}^{(2)} \pm \sqrt{(W_{22}^{(2)} - W_{33}^{(2)})^2 + 4W_{23}^{(2)2}}}{2} \tag{3.40}$$

となる．この結果得られた全ての解は，

$$\mathcal{E}_1^{(2)} = \mathcal{E}_{p-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} \tag{3.41}$$

の形になっている．

• $\|n\| = 2$ **の場合**　まず，$\phi_{2,1}^{(0)} = \psi_{(2,0,0)}^{(0)}$，$\phi_{2,2}^{(0)} = \psi_{(0,2,0)}^{(0)}$，$\phi_{2,3}^{(0)} = \psi_{(0,0,2)}^{(0)}$ とおき，$\phi_{2,\bar{1}}^{(0)} = \psi_{(0,1,1)}^{(0)}$，$\phi_{2,\bar{2}}^{(0)} = \psi_{(1,0,1)}^{(0)}$，$\phi_{2,\bar{3}}^{(0)} = \psi_{(1,1,0)}^{(0)}$ とおく．そして，正規直交基底として，$\{\phi_{2,\alpha}^{(0)}\}_{\alpha=1,2,3,\bar{1},\bar{2},\bar{3}}$ をとる．すると，$\langle\phi_{2,\alpha}^{(0)}|H^{(1)}|\phi_{2,\beta}^{(0)}\rangle = 0$ となり，$\mathcal{E}_2^{(1)} = 0$ を得る．また，$E_{p-v}{}_{\alpha\beta}^{(2)} = \langle\phi_{2,\alpha}^{(0)}| - \frac{1}{2}\Delta_{p-v}{}^{(2)}|\phi_{2,\beta}^{(0)}\rangle$ を計算すると，

$$E_{p-v}{}_{11}^{(2)} = -\frac{5b^3}{2(a^2+b^2)} - \frac{5b(a^2+b^2)}{8a^2} + \frac{17}{8}b, \tag{3.42a}$$

$$E_{p-v}{}_{22}^{(2)} = \frac{b(3a^4-7a^2b^2-5b^4)}{2(a^2+b^2)^2} - \frac{b(5a^2+b^2)}{8a^2} - \frac{b(5a^2+b^2)^2}{8(a^2+b^2)^2} + \frac{b}{2} + \frac{7b(9a^2+5b^2)}{4(a^2+b^2)}, \tag{3.42b}$$

$$E_{p-v}{}_{33}^{(2)} = -\frac{b(3a^4+a^2b^2+b^4)}{2(a^2+b^2)^2} - \frac{b(a^2+5b^2)}{8a^2} - \frac{b(a^2+5b^2)^2}{8(a^2+b^2)^2} + \frac{b}{2} - \frac{7b(3a^2-b^2)}{4(a^2+b^2)}, \tag{3.42c}$$

$$E_{p-v}{}_{\bar{1}\bar{1}}^{(2)} = -\frac{3b^3}{2(a^2+b^2)} - \frac{3b(a^2+b^2)}{8a^2} + \frac{37}{8}b + \frac{a^2b^3}{(a^2+b^2)^2}, \tag{3.42d}$$

$$E_{p-v}{}_{\bar{2}\bar{2}}^{(2)} = -\frac{b(3a^4+a^2b^2+2b^4)}{4(a^2+b^2)^2} - \frac{3b(a^2+3b^2)}{8a^2} - \frac{b(a^2+3b^2)^2}{8(a^2+b^2)^2} + \frac{b}{2} - \frac{7b(a^2-b^2)}{4(a^2+b^2)}, \tag{3.42e}$$

$$E_{p-v}{}_{\bar{3}\bar{3}}^{(2)} = \frac{b(3a^4-7a^2b^2-6b^4)}{4(a^2+b^2)^2} - \frac{3b(3a^2+b^2)}{8a^2} - \frac{b(3a^2+b^2)^2}{8(a^2+b^2)^2} + \frac{b}{2} + \frac{7b(5a^2+3b^2)}{4(a^2+b^2)}, \tag{3.42f}$$

$$E_{p-v}{}_{12}^{(2)} = E_{p-v}{}_{21}^{(2)} = -\frac{b(4a^4-3a^2b^2-3b^4)}{4(a^2+b^2)^2}, \tag{3.42g}$$

$$E_{p-v}{}_{13}^{(2)} = E_{p-v}{}_{31}^{(2)} = \frac{b(3a^6 - 2a^4b^2 - 2a^2b^4 - b^6)}{4a^2(a^2+b^2)^2}, \tag{3.42h}$$

$$E_{p-v}{}_{23}^{(2)} = E_{p-v}{}_{32}^{(2)} = \frac{b}{4} + \frac{a^2b^3}{2(a^2+b^2)^2}, \tag{3.42i}$$

$$E_{p-v}{}_{1\bar{1}}^{(2)} = E_{p-v}{}_{\bar{1}1}^{(2)} = -\frac{\sqrt{2}b^2(8a^4 + 5a^2b^2 + b^4)}{4a(a^2+b^2)^2}, \tag{3.42j}$$

$$E_{p-v}{}_{2\bar{1}}^{(2)} = E_{p-v}{}_{\bar{1}2}^{(2)} = \frac{\sqrt{2}ab^2(4a^2+b^2)}{2(a^2+b^2)^2} - \frac{\sqrt{2}b^2}{4a} - \frac{7\sqrt{2}a^3}{2(a^2+b^2)}, \tag{3.42k}$$

$$E_{p-v}{}_{3\bar{1}}^{(2)} = E_{p-v}{}_{\bar{1}3}^{(2)} = \frac{\sqrt{2}ab^2(3a^2+2b^2)}{2(a^2+b^2)^2} - \frac{\sqrt{2}b^2}{4a} - \frac{7\sqrt{2}a^3}{2(a^2+b^2)}, \tag{3.42l}$$

$$E_{p-v}{}_{\bar{2}\bar{3}}^{(2)} = E_{p-v}{}_{\bar{3}\bar{2}}^{(2)} = \frac{3ab^2(7a^2+3b^2)}{4(a^2+b^2)^2} - \frac{3b^2}{4a} - \frac{7a^3}{2(a^2+b^2)} \tag{3.42m}$$

となる．

また，

$$w_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{||m||\neq 2}\sum_{\gamma} \frac{\langle\phi_{2,\alpha}^{(0)}|H^{(1)}|\phi_{||m||,\gamma}^{(0)}\rangle\langle\phi_{||m||,\gamma}^{(0)}|H^{(1)}|\phi_{2,\beta}^{(0)}\rangle}{E_2^{(0)} - E_{||m||}^{(0)}} \tag{3.43}$$

は，それぞれ

$$\begin{aligned} w_{11}^{(1)} = {}& \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(7a^4+26a^2b^2+9b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(7a^2+12b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} \\ & - \frac{b^3(a^6+19a^4b^2+19a^2b^4+b^6)}{8a^2(a^2+b^2)^3} + \frac{b^3(3a^2-b^2)^2}{16a^2(a^2+b^2)^2}, \end{aligned} \tag{3.44a}$$

$$\begin{aligned} w_{22}^{(1)} = {}& \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(7a^4+22a^2b^2+13b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(7a^2+8b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} \\ & - \frac{b^3(57a^6-29a^4b^2+43a^2b^4+b^6)}{48a^2(a^2+b^2)^3}, \end{aligned} \tag{3.44b}$$

$$\begin{aligned} w_{33}^{(1)} = {}& \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(7a^4+22a^2b^2+13b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(7a^2+8b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} \\ & - \frac{b^3(a^6+123a^4b^2+3a^2b^4+9b^6)}{48a^2(a^2+b^2)^3}, \end{aligned} \tag{3.44c}$$

$$\begin{aligned} w_{\bar{1}\bar{1}}^{(1)} = {}& \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(7a^4+22a^2b^2+13b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(7a^2+8b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} \\ & - \frac{b^3(a^6+19a^4b^2+19a^2b^4+b^6)}{24a^2(a^2+b^2)^3} - \frac{b^3(3a^2-b^2)^2}{16a^2(a^2+b^2)^2}, \end{aligned} \tag{3.44d}$$

$$\begin{aligned} w_{\bar{2}\bar{2}}^{(1)} = {}& \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(7a^4+24a^2b^2+11b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(7a^2+10b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3} \\ & - \frac{b^3(a^6+53a^4b^2+11a^2b^4+5b^6)}{16a^2(a^2+b^2)^3}, \end{aligned} \tag{3.44e}$$

$$w_{33}^{(1)} = \frac{a^2+4b^2}{4b} - \frac{(7a^4+24a^2b^2+11b^4)^2}{4b(a^2+b^2)^3} - \frac{a^2b(7a^2+10b^2)^2}{4(a^2+b^2)^3}$$
$$- \frac{b^3(28a^6-5a^4b^2+31a^2b^4+b^6)}{16a^2(a^2+b^2)^3}, \tag{3.44f}$$

$$w_{2\bar{1}}^{(1)} = w_{\bar{1}2}^{(1)} = w_{3\bar{1}}^{(1)} = w_{\bar{1}3}^{(1)} = \frac{a(7a^4+21a^2b^2+11b^4)}{2(a^2+b^2)^2} + \frac{2\sqrt{2}ab^4(a^2-b^2)}{3(a^2+b^2)^3}, \tag{3.44g}$$

$$w_{\bar{2}\bar{3}}^{(1)} = w_{\bar{3}\bar{2}}^{(1)} = \frac{a(7a^4+21a^2b^2+5b^4)}{2(a^2+b^2)^2} + \frac{2ab^4(a^2-b^2)}{(a^2+b^2)^3} \tag{3.44h}$$

と計算される．従って，

$$W_{11}^{(2)} = E_{p-v11}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{11}^{(1)}, \quad W_{22}^{(2)} = E_{p-v22}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{22}^{(1)}, \tag{3.45a}$$

$$W_{33}^{(2)} = E_{p-v33}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{33}^{(1)}, \quad W_{\bar{1}\bar{1}}^{(2)} = E_{p-v\bar{1}\bar{1}}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{\bar{1}\bar{1}}^{(1)}, \tag{3.45b}$$

$$W_{\bar{2}\bar{2}}^{(2)} = E_{p-v\bar{2}\bar{2}}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{\bar{2}\bar{2}}^{(1)}, \quad W_{\bar{3}\bar{3}}^{(2)} = E_{p-v\bar{3}\bar{3}}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} + w_{\bar{3}\bar{3}}^{(1)}, \tag{3.45c}$$

$$W_{12}^{(2)} = W_{21}^{(2)} = E_{p-v12}^{(2)}, \qquad W_{13}^{(2)} = W_{31}^{(2)} = E_{p-v13}^{(2)}, \qquad W_{23}^{(2)} = W_{32}^{(2)} = E_{p-v23}^{(2)}, \tag{3.45d}$$

$$W_{1\bar{1}}^{(2)} = W_{\bar{1}1}^{(2)} = E_{p-v1\bar{1}}^{(2)}, \qquad W_{2\bar{1}}^{(2)} = W_{\bar{1}2}^{(2)} = E_{p-v2\bar{1}}^{(2)} + w_{2\bar{1}}^{(1)}, \tag{3.45e}$$

$$W_{3\bar{1}}^{(2)} = W_{\bar{1}3}^{(2)} = E_{p-v3\bar{1}}^{(2)} + w_{3\bar{1}}^{(1)}, \quad W_{\bar{2}\bar{3}}^{(2)} = W_{\bar{3}\bar{2}}^{(2)} = E_{p-v\bar{2}\bar{3}}^{(2)} + w_{\bar{2}\bar{3}}^{(1)}, \tag{3.45f}$$

とおくと，エネルギー $\mathcal{E}_2^{(2)}$ は，固有方程式

$$\det\left(\begin{pmatrix} W_{11}^{(2)} & W_{12}^{(2)} & W_{13}^{(2)} & W_{1\bar{1}}^{(2)} & 0 & 0 \\ W_{21}^{(2)} & W_{22}^{(2)} & W_{23}^{(2)} & W_{2\bar{1}}^{(2)} & 0 & 0 \\ W_{31}^{(2)} & W_{23}^{(2)} & W_{33}^{(2)} & W_{3\bar{1}}^{(2)} & 0 & 0 \\ W_{\bar{1}1}^{(2)} & W_{\bar{1}2}^{(2)} & W_{\bar{1}3}^{(2)} & W_{\bar{1}\bar{1}}^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & W_{\bar{2}\bar{2}}^{(2)} & W_{\bar{2}\bar{3}}^{(2)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & W_{\bar{3}\bar{2}}^{(2)} & W_{\bar{3}\bar{3}}^{(2)} \end{pmatrix} - \mathcal{E}_2^{(2)} I\right) = 0 \tag{3.46}$$

の解として得られる．式 (3.46) の上側 4×4 行列から，手計算で固有エネルギーを求めることは容易ではないが，下側 2×2 行列からは，2 つの固有エネルギーを得る：

$$\mathcal{E}_2^{(2)} = \frac{W_{\bar{2}\bar{2}}^{(2)} + W_{\bar{3}\bar{3}}^{(2)} \pm \sqrt{\left(W_{\bar{2}\bar{2}}^{(2)} - W_{\bar{3}\bar{3}}^{(2)}\right)^2 + 4W_{\bar{2}\bar{3}}^{(2)\,2}}}{2}. \tag{3.47}$$

さらに，これらの固有エネルギーは，

$$\mathcal{E}_2^{(2)} = \mathcal{E}_{p-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{r-v}{}^{(2)} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} \tag{3.48}$$

の形になっている．

4 平衡形状におけるエネルギーと剛体系の回転エネルギー

最後に，純粋な回転 $\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}$ に注目する．上で述べてきたように，系のエネルギーは

$$\mathcal{E}_n = \mathcal{E}_n{}^{(0)} + \epsilon^2 \left(\mathcal{E}_{p-v_n^{(2)}} + \mathcal{E}_{r-v_n^{(2)}} + \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} \right) + \cdots \tag{4.1}$$

と摂動展開される．特に，平衡形状 $q = q_0$ において，系のエネルギー $\mathcal{E}_n$ は剛体系の回転エネルギーの関数となる：

$$\mathcal{E}_n\big|_{q=q_0} = \epsilon^2 \mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}. \tag{4.2}$$

従って，式 (4.1) は，平衡形状から微小に変動することにより，振動の寄与が加わり，エネルギー準位の偏移が起こるとみなすことができる．

簡約化ハミルトニアン (2.43) は，平衡形状 $q = q_0$ で剛体系のハミルトニアンとみなすことができる：

$$H^{red}\big|_{q=q_0} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} A^{ab}\big|_{q=q_0} [\widehat{J}_a^{(l)}][\widehat{J}_b^{(l)}]. \tag{4.3}$$

すると，Schrödinger 方程式は代数方程式となり，$(2l+1) \times (2l+1)$ 行列の固有値方程式を解くことに帰着される．この行列 $H^{red}\big|_{q=q_0}$ の固有値が，剛体系の回転エネルギーである．以下，純粋回転エネルギーがこの固有値の関数となることを確かめる．

まず，行列 $R^{(l)}$ を

$$R^{(l)} := H^{red}\big|_{q=q_0} = \frac{1}{2} \sum_{a,b} A^{ab} [\widehat{J}_a^{(l)}][\widehat{J}_b^{(l)}] \tag{4.4}$$

で定義し，その固有値について考察する．行列 $R^{(l)}$ は下のような形の $(2l+1)$ 次の正方行列である：

$$R^{(0)} = \left(R_{00}^{(0)} \right), \tag{4.5}$$

$$R^{(1)} = \begin{pmatrix} R_{11}^{(1)} & 0 & R_1^{(1)} \\ 0 & R_{00}^{(1)} & 0 \\ R_1^{(1)} & 0 & R_{11}^{(1)} \end{pmatrix}, \tag{4.6}$$

$$R^{(2)} = \begin{pmatrix} R_{22}^{(2)} & 0 & R_2^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & R_{11}^{(2)} & 0 & R_1^{(2)} & 0 \\ R_2^{(2)} & 0 & R_{00}^{(2)} & 0 & R_2^{(2)} \\ 0 & R_1^{(2)} & 0 & R_{11}^{(2)} & 0 \\ 0 & 0 & R_2^{(2)} & 0 & R_{22}^{(2)} \end{pmatrix}, \tag{4.7}$$

$$\vdots$$

$l = 0$ のときは $R_{00}^{(0)} = 0$ であり，行列 $R^{(0)}$ の固有値も 0 となり，$\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)} = 0$ と一致する．次に，$l = 1$ と $l = 2$ の場合を具体的に計算する．

・$l=1$ **の場合**　まず，行列 $R^{(1)}$ の 0 でない各成分は

$$R_{00}^{(1)}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right),$$
$$R_{11}^{(1)}=\frac{1}{4}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}+\frac{2}{b^2}\right), \qquad (4.8)$$
$$R_{1}^{(1)}=\frac{1}{4}\left(\frac{1}{a^2}-\frac{1}{a^2+b^2}\right)$$

である．行列 $R^{(1)}$ の形 (4.6) から，特性方程式は

$$\det(R^{(1)}-\lambda I_3)=(R_{00}^{(1)}-\lambda)(R_{11}^{(1)}+R_{1}^{(1)}-\lambda)(R_{11}^{(1)}-R_{1}^{(1)}-\lambda)=0 \qquad (4.9)$$

と因数分解され，行列 $R^{(1)}$ の固有値は

$$\lambda_0^{(1)}=R_{00}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right), \qquad (4.10a)$$
$$\lambda_1^{(1)}=R_{11}+R_1=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}\right), \qquad (4.10b)$$
$$\lambda_{-1}^{(1)}=R_{11}-R_1=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{b^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right) \qquad (4.10c)$$

となる．従って，純粋回転エネルギー $\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}$ は，上の行列 $R^{(1)}$ の固有値 $\lambda_0^{(1)}$，$\lambda_{\pm1}^{(1)}$ を用いて，

$$\left.\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}\right|_{l=1}=\frac{a^2b}{3}\left(\lambda_0^{(1)}+2\lambda_1^{(1)}\right) \qquad (4.11)$$

と表すことができる．

・$l=2$ **の場合**　行列 $R^{(2)}$ の 0 でない各成分は

$$R_{00}^{(2)}=\frac{3}{2}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right),$$
$$R_{11}^{(2)}=\frac{5}{4}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right)+\frac{1}{2b^2}, \qquad R_{1}^{(2)}=\frac{3}{4}\left(\frac{1}{a^2}-\frac{1}{a^2+b^2}\right), \qquad (4.12)$$
$$R_{22}^{(2)}=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{a^2+b^2}\right)+\frac{2}{b^2}, \qquad R_{2}^{(2)}=\frac{\sqrt{6}}{4}\left(\frac{1}{a^2}-\frac{1}{a^2+b^2}\right)$$

であり，特性方程式は

$$\begin{aligned}&\det(R^{(2)}-\lambda I_5)\\&=(R_{11}^{(2)}+R_{1}^{(2)}-\lambda)(R_{11}^{(2)}-R_{1}^{(2)}-\lambda)(R_{22}^{(2)}-\lambda)\left((R_{22}^{(2)}-\lambda)(R_{00}^{(2)}-\lambda)-2R_2^{(2)^2}\right)\\&=0\end{aligned} \qquad (4.13)$$

と整理され，行列 $R^{(2)}$ の固有値は

$$\lambda_0^{(2)} = R_{22}^{(2)} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2+b^2}\right) + \frac{2}{b^2}, \tag{4.14a}$$

$$\lambda_1^{(2)} = R_{11}^{(2)} + R_1^{(2)} = \frac{2}{a^2} + \frac{1}{2(a^2+b^2)} + \frac{1}{2b^2}, \tag{4.14b}$$

$$\lambda_{-1}^{(2)} = R_{11}^{(2)} - R_1^{(2)} = \frac{1}{2a^2} + \frac{2}{(a^2+b^2)} + \frac{1}{2b^2}, \tag{4.14c}$$

$$\begin{aligned}\lambda_2^{(2)} &= \frac{R_{22}^{(2)} + R_{00}^{(2)} + \sqrt{(R_{22}^{(2)} - R_{00}^{(2)})^2 + 8{R_2^{(2)}}^2}}{2} \\ &= \frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2+b^2} + \frac{1}{b^2} + \sqrt{A^2+B^2+C^2-BC-CA-AB},\end{aligned} \tag{4.14d}$$

$$\begin{aligned}\lambda_{-2}^{(2)} &= \frac{R_{22}^{(2)} + R_{00}^{(2)} - \sqrt{(R_{22}^{(2)} - R_{00}^{(2)})^2 + 8{R_2^{(2)}}^2}}{2} \\ &= \frac{1}{a^2} + \frac{1}{a^2+b^2} + \frac{1}{b^2} - \sqrt{A^2+B^2+C^2-BC-CA-AB}\end{aligned} \tag{4.14e}$$

となる．但し，$A = \frac{1}{a^2}$, $B = \frac{1}{b^2}$, $C = \frac{1}{a^2+b^2}$ とおいた．従って，純粋回転エネルギー ${\mathcal{E}_{rot}}^{(2)}$ は，上の行列 $R^{(2)}$ の固有値 $\lambda_0^{(2)}$, $\lambda_{\pm1}^{(2)}$, $\lambda_{\pm2}^{(2)}$ を用いて，

$$\left.{\mathcal{E}_{rot}}^{(2)}\right|_{l=2} = \frac{a^2 b}{5}\left(\lambda_0^{(2)} + \lambda_2^{(2)} + \lambda_{-2}^{(2)} + 2\lambda_1^{(2)} + 4\sqrt{-\frac{(\lambda_0^{(2)} - \lambda_2^{(2)})(\lambda_0^{(2)} - \lambda_{-2}^{(2)})}{2}}\right) \tag{4.15}$$

と表すことができる．

以上の結果，$l = 0,\ 1,\ 2$ では，純粋回転エネルギー ${\mathcal{E}_{rot}}^{(2)}$ は簡約化ハミルトニアンの回転部分の固有値と関係付けることができた．しかしながら，一般の l の場合，行列 $R^{(l)}$ の固有値を解析的に得ることは難しい．以下では，一般の l について得られた，特性方程式の分解までを紹介する．

まず，以下のように行列 $\widetilde{R}^{(l)}_{even}$，$\widetilde{R}^{(l)}_{odd}$ を導入する：

$$\widetilde{R}^{(l)}_{even} = \begin{pmatrix}
R^{(l)}_{2k,2k} & R^{(l)}_{2k} & 0 & & & & & & & \\
R^{(l)}_{2k} & R^{(l)}_{2k-2,2k-2} & R^{(l)}_{2k-2} & \ddots & & & & & & \\
0 & R^{(l)}_{2k-2} & \ddots & \ddots & 0 & & & & & \\
 & \ddots & \ddots & R^{(l)}_{22} & R^{(l)}_{2} & 0 & & & & \\
 & & 0 & R^{(l)}_{2} & R^{(l)}_{00} & R^{(l)}_{2} & 0 & & & \\
 & & & 0 & R^{(l)}_{2} & R^{(l)}_{22} & \ddots & \ddots & & \\
 & & & & 0 & \ddots & \ddots & R_{2k-2} & 0 & \\
 & & & & & \ddots & R^{(l)}_{2k-2} & R^{(l)}_{2k-2,2k-2} & R^{(l)}_{2k} & \\
 & & & & & & 0 & R^{(l)}_{2k} & R^{(l)}_{2k,2k} &
\end{pmatrix}$$

$$\text{for } k = \left[\frac{l}{2}\right], \quad (4.16\text{a})$$

$$\widetilde{R}^{(l)}_{odd} = \begin{pmatrix} R^{(l)}_{2k-1,2k-1} & R^{(l)}_{2k-1} & 0 & & & & & \\ R^{(l)}_{2k-1} & R^{(l)}_{2k-3,2k-3} & R^{(l)}_{2k-3} & \ddots & & & & \\ 0 & R^{(l)}_{2k-3} & \ddots & \ddots & 0 & & & \\ & \ddots & \ddots & R^{(l)}_{11} & R^{(l)}_{1} & 0 & & \\ & & 0 & R^{(l)}_{1} & R^{(l)}_{11} & \ddots & \ddots & \\ & & & 0 & \ddots & \ddots & R^{(l)}_{2k-3} & 0 \\ & & & & \ddots & R^{(l)}_{2k-3} & R^{(l)}_{2k-3,2k-3} & R^{(l)}_{2k-1} \\ & & & & & 0 & R^{(l)}_{2k-1} & R^{(l)}_{2k-1,2k-1} \end{pmatrix}$$

$$\text{for } k = \left[\frac{l+1}{2}\right]. \quad (4.16\text{b})$$

これらは，下付添え字の偶奇に従って，元の行列 $R^{(l)}$ から得られる3重対角行列である．すると，行列の基本変形を繰り返すことによって，行列式 $\det(R^{(l)} - \lambda I_{2l+1})$ は，これらの行列を用いて，

$$\det(R^{(l)} - \lambda I_{2l+1}) = \begin{cases} \det(\widetilde{R}^{(l)}_{even} - \lambda I_{l+1}) \det(\widetilde{R}^{(l)}_{odd} - \lambda I_l) & \text{for } l : \text{even}, \\ \det(\widetilde{R}^{(l)}_{odd} - \lambda I_{l+1}) \det(\widetilde{R}^{(l)}_{even} - \lambda I_l) & \text{for } l : \text{odd} \end{cases} \quad (4.17)$$

と分解することができる．行列 $\widetilde{R}^{(l)}_{even}$，$\widetilde{R}^{(l)}_{odd}$ は3重対角行列であり，上の分解は数値計算を行う際に有用である．さらに，上の行列式の分解から，特性方程式を帰納的に利用できることがわかる．例えば，l が偶数のとき，

$$\det(R^{(l)} - \lambda I_{2l+1}) = \underline{\det(\widetilde{R}^{(l)}_{even} - \lambda I_{l+1})} \det(\widetilde{R}^{(l)}_{odd} - \lambda I_l)$$

$$\searrow$$

$$\det(R^{(l+1)} - \lambda I_{2l+3}) = \det(\widetilde{R}^{(l+1)}_{odd} - \lambda I_{l+2}) \underline{\det(\widetilde{R}^{(l+1)}_{even} - \lambda I_{l+1})}$$

$$\searrow$$

$$\det(R^{(l+2)} - \lambda I_{2l+5}) = \underline{\det(\widetilde{R}^{(l+2)}_{even} - \lambda I_{l+3})} \det(\widetilde{R}^{(l+2)}_{odd} - \lambda I_{l+2})$$

$$\searrow$$

$$\vdots$$

のように，特性方程式 $\det(\widetilde{R}^{(l)}_{even} - \lambda I_{l+1}) = 0$ の解が，次の特性方程式 $\det(\widetilde{R}^{(l+1)}_{even} - \lambda I_{l+1}) = 0$ の解として利用できる．この事実も，数値計算上有益な結果である．

5 まとめ

以前に書き下した簡約化ラプラシアンを用いて，通常行われるのと同様の摂動計算ができる.（実際の系に適用できる.）但し，ポテンシャルとしては調和振動子のポテンシャルのみを導入し，平衡形状からの微小なずれにより摂動を与えた．まず，振動エネルギーは，量子数 n によってパラメトライズされ，回転に起因する効果は2次のエネルギーから現れる．そこで現れる回転の寄与は全角運動量 $l(l+1)$ に比例することが分かった.

また，$l=0,\ 1,\ 2$ の場合，純粋回転エネルギー $\mathcal{E}_{rot}{}^{(2)}$ は，剛体系の回転エネルギーの関数として表すことができる．そして，一般の l の場合に特性方程式が，3重対角行列の特性方程式へ分解することができた．しかも，その方程式から得られる固有値が帰納的に利用でき，数値計算への応用が容易であると考えられる.

今後の課題として，数値計算を利用した，一般の l の場合に剛体系の回転エネルギーを計算することや，一般の $||n||$ の場合に縮退のある系の摂動エネルギーの計算が挙げられる．また，平衡形状として直線分子を想定した場合の，エネルギースペクトルの解析的計算や数値計算が課題である.

参考文献

[1] T. Iwai and H. Yamaoka, Stratified reduction of many-body kinetic energy operators, *J. Math. Phys.*, **44** (2003), 4411-4435.

[2] T. Iwai and H. Yamaoka, Stratified reduction of classical many-body systems with symmetry, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38** (2005), 2415-2439.

[3] T. Iwai and H. Yamaoka, Stratified dynamical systems and their boundary behavior for three bodies in space, with insight into small vibrations, *J. Phys. A: Math. Gen.*, **38** (2005), 5709-5730.

[4] S. Tanimura and T. Iwai, Reduction of quantum system on Riemannian manifolds with symmetry and application to molecular mechanics, *J. Math. Phys.*, **41**(2000), 1814-1842.

[5] T. Iwai and T. Hirose, Boundary conditions on wavefunctions for three bodies at singular configurations, *J. Phys.*, A**37** (2004), 701-718.

[6] T. Iwai and A. Tachibana, The geometry and mechanics of multi-particle systems, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, **70**(1999), 525-559.

[7] L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*, (McGrow-Hill Book Com. Inc., 1935).